

Doc. 1-1 on ss 2 from WPIL using MAX

©Derwent Information

# Alkoxyated fatty acid alkyl ester preparation useful e.g. in dishwashing - involves using double layer mixed oxide catalyst of hydrotalcite type with co-catalyst of lithium hydroxide or alkaline earth or tin salt

Patent Number : **DE19611999**

International patents classification : C07C-051/00 C07C-067/26 C07C-069/22 B01J-023/02 B01J-023/14 C07B-041/04 C07C-067/31 C07C-069/24 C07C-069/52

• **Abstract :**

DE19611999 C Preparation of alkoxyated fatty acid alkyl esters of formula  $R1CO(OCH_2CH(R_2))_n-R_3$  (I) involves reacting the fatty acid ester with ethylene oxide (EO) and/or propylene oxide (PO) in the presence of a double-layer mixed oxide catalyst of the hydrotalcite type, which is calcined and/or hydrophobised with fatty acid. The novelty is that a co-catalyst selected from lithium hydroxide (LiOH), alkaline earth salts and tin salts is used; in which  $R1CO = 6-22C$  acyl with 0 and/or 1, 2 or 3 double bonds;  $R_2 = H$  or methyl;  $R_3 = 1-22C$  alkyl; and  $n =$  average of 1-20. Preferably the alkyl ester is of formula  $R1CO-OR_3$  (II). The co-catalyst is magnesium carbonate, magnesium acetate and/or tin oxide. The amounts used are 0.1-10 wt.% catalyst and 0.01-0.5 wt.% co-catalyst w.r.t. (I). Alkoxylation is carried out in known manner at 140-180 deg. C and autogenous pressure.

USE - (I) are useful e.g. in laundry, dishwashing and cleaning agents.

ADVANTAGE - This catalyst systems allows the production of (I) with very narrow distribution of homologues, which are free from unreacted alkyl esters and alkyl monoglycol esters. (Dwg.0/0)

US6008392 A Preparation of alkoxyated fatty acid alkyl esters of formula  $R1CO(OCH_2CH(R_2))_n-R_3$  (I) involves reacting the fatty acid ester with ethylene oxide (EO) and/or propylene oxide (PO) in the presence of a double-layer mixed oxide catalyst of the hydrotalcite type, which is calcined and/or hydrophobised with fatty acid. The novelty is that a co-catalyst selected from lithium hydroxide (LiOH), alkaline earth salts and tin salts is used; in which  $R1CO = 6-22C$  acyl with 0 and/or 1, 2 or 3 double bonds;  $R_2 = H$  or methyl;  $R_3 = 1-22C$  alkyl; and  $n =$  average of 1-20. Preferably the alkyl ester is of formula  $R1CO-OR_3$  (II). The co-catalyst is magnesium carbonate, magnesium acetate and/or tin oxide. The amounts used are 0.1-10 wt.% catalyst and 0.01-0.5 wt.% co-catalyst w.r.t. (I). Alkoxylation is carried out in known manner at 140-180 deg. C and autogenous pressure.

USE - (I) are useful e.g. in laundry, dishwashing and cleaning agents.

ADVANTAGE - This catalyst systems allows the production of (I) with very narrow distribution of homologues, which are free from unreacted alkyl esters and alkyl monoglycol esters.

• **Publication data :**

Patent Family : DE19611999 C1 19970717 DW1997-32 C07C-069/22 4p \* AP: 1996DE-1011999 19960327  
WO9735831 A1 19971002 DW1997-45 C07C-067/26 Ger 13p  
AP: 1997WO-EP01339 19970318 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
EP-889873 A1 19990113 DW1999-07 C07C-067/26 Ger FD:  
Based on WO9735831 AP: 1997EP-0915377 19970318; 1997WO-EP01339 19970318 DSR: BE DE DK ES FR GB IT NL SE  
US6008392 A 19991228 DW2000-07 C07C-051/00 FD: Based on WO9735831 AP: 1997WO-EP01339 19970318; 1998US-0155432 19980928  
EP-889873 B1 20001025 DW2000-55 C07C-067/26 Ger FD:  
Based on WO9735831 AP: 1997EP-0915377 19970318; 1997WO-EP01339 19970318 DSR: BE DE DK ES FR GB IT NL SE  
DE59702529 G 20001130 DW2000-64 C07C-067/26 FD: Based on EP-889873; Based on WO9735831 AP: 1997DE-5002529 19970318; 1997EP-0915377 19970318; 1997WO-EP01339 19970318  
ES2152659 T3 20010201 DW2001-12 C07C-067/26 FD: Based on EP-889873 AP: 1997EP-0915377 19970318  
Priority n° : 1996DE-1011999 19960327  
Covered countries : 19  
Publications count : 7  
Cited patents : DE4446064; EP-339426

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
(COGN-) COGNIS DEUT GMBH  
Inventor(s) : BEHLER A; FOLGE A

• **Accession codes :**

Accession N° : 1997-343160 [32]  
Sec. Acc. n° CPI : C1997-110467

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A02-A00A A05-H03A  
A05-H04 A10-D03 A10-E08B A12-W12  
D11-D01A E10-G02B1 E10-G02E N01-A  
N01-B N01-C N03-G  
Derwent Classes : A25 D25 E17

• **Update codes :**

Basic update code : 1997-32  
Equiv. update code : 1997-45; 1999-07;  
2000-07; 2000-55; 2000-64; 2001-12



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 196 11 999 C 1

⑳ Aktenzeichen: 196 11 999.5-44  
㉑ Anmeldetag: 27. 3. 96  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 17. 7. 97

㉔ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 69/22**  
C 07 C 67/31  
C 07 B 41/04  
B 01 J 23/02  
B 01 J 23/14  
// B 01 J 23/02, 23/14

DE 196 11 999 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉖ Erfinder:  
Behler, Ansgar, Dr., 46240 Bottrop, DE; Folge,  
Almud, 40764 Langenfeld, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
NICHTS ERMITTELT

㉘ Verfahren zur Herstellung alkoxylierter Fettsäurealkylester

㉙ Es wird ein Verfahren zur Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern vorgeschlagen, bei dem man Fettsäureester in Gegenwart von Doppelschichtmischoxid-Katalysatoren und Co-Katalysatoren aus der Gruppe, die gebildet wird von Lithiumhydroxid, Erdalkalisalzen und Zinnsalzen in an sich bekannter Weise mit Alkylenoxiden umsetzt. Mit Hilfe der neuen Katalysatorsysteme werden Produkte mit einer engen Homologenverteilung erhalten, die sich zusätzlich durch einen besonders niedrigen Gehalt an freiem Alkylester und Alkylmonoglycolester auszeichnen.

DE 196 11 999 C 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern in Gegenwart von Doppelschichtmischoxiden und ausgewählten Co-Katalysatoren.

## Stand der Technik

10 Alkoxylierte Alkylester, vorzugsweise sogenannte Methylesterethoxylate, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die wegen ihrer ausgezeichneten Waschleistung in letzter Zeit erheblich an Interesse gewonnen haben. Übersichten hierzu finden sich beispielsweise in J. Am. Oil Chem. Soc. 56, 873 (1979) bzw. J. Am. Oil Chem. Soc. 72, 781 (1995).

15 Die Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen, vorzugsweise an primäre Alkohole, gelingt in Gegenwart verschiedener, in der Regel alkalischer Katalysatoren. Typische Beispiele sind Kaliumhydroxid oder Natriummethylat, die in Form alkoholischer Lösungen zugesetzt werden, oder aber heterogene Schichtverbindungen vom Typ der Hydrotalcite, die man als Feststoffe in die Reaktionsmischung eindosiert. Die Insertion von Alkylenoxiden in die Carbonylsterbindung ist hingegen wesentlich schwieriger und gelingt nur unter Einsatz besonderer Katalysatoren.

20 Aus den beiden Patentschriften EP-B1 0 339 425 und EP-B1 0 523 089 (Henkel) ist die Verwendung von calcinierten bzw. mit Fettsäuren modifizierten Hydrotalciten für die Alkoxylierung von Fettsäureestern bekannt. In der Offenlegungsschrift DE-A1 44 46 064 (Lion) wird vorgeschlagen, die Ethoxylierung von Methylestern in Gegenwart von Mischmetalloxiden durchzuführen, deren Oberfläche mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden modifiziert worden ist. Diese Verfahren sind jedoch technisch nicht befriedigend, da bei Einsatz von 25 Methylestern stets eine nicht zu vernachlässigende Menge des Ausgangsstoff nicht umgesetzt bleibt und als Nebenprodukte geringe Mengen Methylmonoglycolester entstehen, aus denen infolge Hydrolyse Methylglycol freigesetzt werden kann. Auch die Homologenverteilung ist in vielen Fällen unbefriedigend, da sie kein ausgeprägtes Maximum und zu große Anteile an niedriger- und höherethoxylierten Spezies aufweist.

30 Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, neue Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, die die Herstellung von alkoxylierten Alkylestern mit eingengter Homologenverteilung ermöglichen, die frei von nichtumgesetzten Alkylestern und Alkylmonoglycolestern sind.

## Beschreibung der Erfindung

35 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Fettsäurealkylestern der Formel (I)



45 in der  $R^1CO$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen,  $R^2$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,  $R^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von durchschnittlich 1 bis 20 steht, bei dem man Fettsäureester in Gegenwart von Doppelschichtmischoxid-Katalysatoren mit Ethylen- und/oder Alkylenoxiden umsetzt, das sich dadurch auszeichnet, daß man Co-Katalysatoren einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, 50 die gebildet wird von Lithiumhydroxid, Erdalkalisalzen und Zinnsalzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man durch Zusatz der genannten Co-Katalysatoren zu den bekannten Doppelschichtmischoxid-Katalysatoren, insbesondere vom Hydrotalcit-Typ, sowohl den Anteil an nichtumgesetzten Alkylester als auch an Alkylmonoglycolester signifikant vermindert. Zugleich wird eine besonders enge Homologenverteilung erreicht.

55 Fettsäurealkylester

Die als Einsatzstoffe in Betracht kommenden Fettsäurealkylester folgen der Formel (II),



in der  $R^1CO$  und  $R^3$  die oben genannten Bedeutungen besitzen. Die Ester leiten sich von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und Alkoholen mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ab. Typische Beispiele sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und/oder Stearyl-ester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, 65 Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselin-säure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technischen Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen oder bei

der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Vorzugsweise werden als Einsatzstoffe Kokos- und/oder Talgfettsäuremethylester eingesetzt.

#### Katalysatoren

Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise die eingangs genannten calcinierten bzw. fettsäuremodifizierten Hydrotalcite, wie sie in den europäischen Patenten EP-B1 0 339 425 und EP-B1 0 523 089 ausführlich beschrieben werden; die Lehren dieser beiden Druckschriften wird hiermit ausdrücklich miteingeschlossen. Üblicherweise werden die Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 10 und vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% — bezogen auf die Alkoxylierungsprodukte — eingesetzt.

#### Co-Katalysatoren

Als Co-Katalysatoren kommen neben dem besonders bevorzugten Lithiumhydroxid Calciumsalze wie beispielsweise Calciumcarbonat, Magnesiumsalze wie beispielsweise Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat oder Magnesiumacetat, Bariumsalze wie beispielsweise Barium-2-ethylhexanoat und/oder Zinnsalze wie beispielsweise Zinn(IV)oxid in Frage. Üblicherweise werden die Co-Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,2 Gew.-% — bezogen auf die Alkoxylierungsprodukte — eingesetzt.

#### Alkoxylierung

Die Alkoxylierung kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Hierzu legt man üblicherweise den Alkylester in einem Druckreaktor mit Rührer vor und setzt den Katalysator zu. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Autoklav vor der Reaktion gründlich mit Stickstoff zu spülen, um alle Spuren von Luftsauerstoff zu entfernen. Danach wird der Druckbehälter aufgeheizt, wobei die Alkoxylierung vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 180 und insbesondere von 160 bis 170°C durchgeführt wird. Das Alkylenoxid, bei dem es sich um Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen von beiden handeln kann, wird über einen Heber in den Reaktor eingepreßt, wobei der autogene Druck bis auf etwa 5 bar ansteigen kann. Vorzugsweise werden pro Mol Alkylester durchschnittlich 1 bis 20 und insbesondere 8 bis 15 Mol Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid eingesetzt. Die Anlagerung des Alkylenoxids erfolgt dabei statistisch, d. h. bei der Insertion handelt es sich um keine hochselektive Reaktion bei der 1 Mol Fettsäurealkylester mit exakt n Mol Alkylenoxid reagiert. Vielmehr wird ein komplexes Gemisch unterschiedlich hoch alkoxylierter Ester erhalten. Das Ende der Reaktion ist daran zu erkennen, daß der Druck im Reaktor auf etwa 0,5 bar abfällt. Aus Sicherheitsgründen empfiehlt es sich, die Mischung noch weitere 30 min zu rühren, eher der Reaktor abgekühlt und entspannt wird.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen alkoxylierten Fettsäurealkylester sind praktisch frei von nichtumgesetzten Alkylestern und Alkylmonoglycolestern. Zudem zeichnen sie sich durch eine besonders vorteilhafte eingeeengte Homologenverteilung aus. Sie eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

#### Beispiele

##### Allgemeine Herstellvorschrift

In einem 1-l-Rührautoklaven wurden 256 g (1 mol) technischer Laurinsäuremethylester vorgelegt und mit der vorgesehenen Menge Katalysator versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und dreimal abwechselnd mit Stickstoff gespült und evakuiert, um die Anwesenheit von Luftsauerstoff auszuschließen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Stickstoffabdeckung auf 165°C erhitzt und portionsweise 528 g (12 mol) Ethylenoxid eindosiert, wobei der autogene Druck zunächst bis auf 3,5 bar anstieg. Die Reaktion wurde fortgeführt, bis der Druck auf 0,5 bar abgesunken war. Nach weiteren 30 min Nachrührzeit wurde der Druckreaktor abgekühlt und entspannt. Als Qualitätskennziffern sind in Tabelle 1 der Gehalt an nichtumgesetztem Methylester (ME), die Summe an unerwünschten niederen Homologen mit 1 bis 5 Mol Ethylenoxideinheiten (ME1/5) sowie der Gehalt an Monomethylglycolester (MGE) angegeben. Die Mengenangaben bei den Katalysatoren und Co-Katalysatoren beziehen sich auf das Endprodukt.

Tabelle 1

Ethoxylierung von Laurinsäuremethylester

| Bsp. | Katalysator        | [Kat.]<br>Gew.-% | Co-Katalysator    | [Co-Kat.]<br>Gew.-% | ME<br>% | ME1/5<br>% | MGE<br>ppm |
|------|--------------------|------------------|-------------------|---------------------|---------|------------|------------|
| V1   | Hydrotalcit, calc. | 0,50             | ohne              | -                   | 2,2     | 15,5       | 20         |
| V2   | Hydrotalcit, calc. | 1,25             | ohne              | -                   | 1,7     | 12,0       | 20         |
| 1    | Hydrotalcit, calc. | 1,12             | Lithiumhydroxid   | 0,13                | <0,1    | <0,1       | <1         |
| 2    | Hydrotalcit, calc. | 1,12             | Magnesiumcarbonat | 0,13                | <0,1    | 1,5        | <1         |
| 3    | Hydrotalcit, calc. | 1,12             | Magnesiumacetat   | 0,13                | <0,1    | 1,5        | <1         |
| 4    | Hydrotalcit, calc. | 1,12             | Zinn(IV)oxid      | 0,13                | <0,1    | 1,3        | <1         |

Man erkennt, daß der Zusatz der erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren nicht nur den Gehalt an freiem Methylester auf Null bringt, sondern auch die niedrigethoxylierten Homologen signifikant vermindert werden, so daß eine eingengte Homologenverteilung resultiert. Gleichzeitig wird die Menge an Methylmonoglycolester bis unter die Nachweisgrenze reduziert.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Fettsäurealkylestern der Formel (I),



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,  $\text{R}^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von durchschnittlich 1 bis 20 steht, bei dem man Fettsäureester in Gegenwart von Doppelschichtmischoxid-Katalysatoren vom Typ der calcinierten und/oder mit Fettsäuren hydrophobierten Hydrotalcite mit Ethylen- und/oder Propylenoxid umsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man Co-Katalysatoren einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Lithiumhydroxid, Erdalkalisalzen und Zinnsalzen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäurealkylester einsetzt, die der Formel (II) folgen,



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  und  $\text{R}^3$  die oben genannten Bedeutungen besitzen.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Co-Katalysatoren Magnesiumcarbonat, Magnesiumacetat und/oder Zinnoxid einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Alkoxylierungsprodukte — einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Co-Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.-% — bezogen auf die Alkoxylierungsprodukte — einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoxylierung in an sich bekannter Weise unter autogenem Druck bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 180°C durchführt.